



PCT
WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM
Internationales Büro
INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

<p>(51) Internationale Patentklassifikation ⁷ : B05D</p>	A2	<p>(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 00/18516</p> <p>(43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 6. April 2000 (06.04.00)</p>
<p>(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP99/07162</p> <p>(22) Internationales Anmeldedatum: 27. September 1999 (27.09.99)</p> <p>(30) Prioritätsdaten: 198 44 332.3 28. September 1998 (28.09.98) DE</p> <p>(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): BASF COATINGS AG [DE/DE]; Glasuritstrasse 1, D-48165 Münster (DE).</p> <p>(72) Erfinder; und</p> <p>(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): BÜRSTINGHAUS, Rainer [DE/DE]; Nachtigallengrund 5, D-48291 Telgte (DE). JUNG, Werner, Alfons [DE/DE]; Uhrwerkerstrasse 55, D-59387 Ascheberg (DE). BENDIX, Maximilian [DE/DE]; Von-Steinfurt-Strasse 20, D-59302 Oelde (DE). BETZ, Peter [DE/DE]; Am Roggenkamp 172, D-48165 Münster (DE). RINK, Heinz-Peter [DE/DE]; Lohöfenerweg 44, D-48153 Münster (DE).</p> <p>(74) Anwalt: FITZNER, Uwe; Lintorfer Strasse 10, D-40878 Ratingen (DE).</p>	<p>(81) Bestimmungsstaaten: BR, JP, US, europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).</p> <p>Veröffentlicht <i>Ohne internationalen Recherchenbericht und erneut zu veröffentlichen nach Erhalt des Berichts.</i></p>	
<p>(54) Title: PAINT FILM AND THE USE THEREOF FOR COATING THREE-DIMENSIONAL OBJECTS</p> <p>(54) Bezeichnung: LACKFOLIE UND IHRE VERWENDUNG ZUR BESCHICHTUNG DREIDIMENSIONALER GEGENSTÄNDE</p> <p>(57) Abstract</p> <p>The invention relates to paint film whose maximum loss factor $\tan\delta$ in the swollen state occurs at a temperature at which the loss factor $\tan\delta$ of the dried film is less than 0.1, whereby the loss factors $\tan\delta$ are measured using dynamic mechanical thermoanalysis (DMTA) on homogeneous free paint films having a layer thickness of 40 +/- 10 μm.</p> <p>(57) Zusammenfassung</p> <p>Lackfolie, deren Maximum des Verlustfaktors $\tan\delta$ im gequollenen Zustand bei einer Temperatur liegt, bei welcher der Verlustfaktor $\tan\delta$ der getrockneten Folie < 0,1 beträgt, wobei die Verlustfaktoren $\tan\delta$ mit der Dynamisch-Mechanischen Thermo-Analyse (DMTA) an homogenen freien Lackfolien mit einer Schichtdicke von 40 +/- 10 μm gemessen werden.</p>		

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AL	Albanien	ES	Spanien	LS	Lesotho	SI	Slowenien
AM	Armenien	FI	Finnland	LT	Litauen	SK	Slowakei
AT	Österreich	FR	Frankreich	LU	Luxemburg	SN	Senegal
AU	Australien	GA	Gabun	LV	Lettland	SZ	Swasiland
AZ	Aserbaidshan	GB	Vereinigtes Königreich	MC	Monaco	TD	Tschad
BA	Bosnien-Herzegowina	GE	Georgien	MD	Republik Moldau	TG	Togo
BB	Barbados	GH	Ghana	MG	Madagaskar	TJ	Tadschikistan
BE	Belgien	GN	Guinea	MK	Die ehemalige jugoslawische Republik Mazedonien	TM	Turkmenistan
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland	ML	Mali	TR	Türkei
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	MN	Mongolei	TT	Trinidad und Tobago
BJ	Benin	IE	Irland	MR	Mauritanien	UA	Ukraine
BR	Brasilien	IL	Israel	MW	Malawi	UG	Uganda
BY	Belarus	IS	Island	MX	Mexiko	US	Vereinigte Staaten von Amerika
CA	Kanada	IT	Italien	NE	Niger	UZ	Usbekistan
CF	Zentralafrikanische Republik	JP	Japan	NL	Niederlande	VN	Vietnam
CG	Kongo	KE	Kenia	NO	Norwegen	YU	Jugoslawien
CH	Schweiz	KG	Kirgisistan	NZ	Neuseeland	ZW	Zimbabwe
CI	Côte d'Ivoire	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	PL	Polen		
CM	Kamerun	KR	Republik Korea	PT	Portugal		
CN	China	KZ	Kasachstan	RO	Rumänien		
CU	Kuba	LC	St. Lucia	RU	Russische Föderation		
CZ	Tschechische Republik	LI	Liechtenstein	SD	Sudan		
DE	Deutschland	LR	Liberia	SE	Schweden		
DK	Dänemark			SG	Singapur		
EE	Estland						

Lackfolie und ihre Verwendung zur Beschichtung dreidimensionaler Gegenstände

5

Die vorliegende Erfindung betrifft eine neue Lackfolie. Außerdem betrifft die vorliegende Erfindung ein neues Verfahren zur Herstellung von neuen Lackfolien. Desweiteren betrifft die vorliegende Erfindung die Verwendung der neuen Lackfolien für die Beschichtung nicht nur von planaren Oberflächen, sondern auch von dreidimensionalen Gegenständen, insbesondere von Möbeln, industriellen Bauteilen oder Automobilkarosserien.

10

Freitragende Lackfilme oder -folien zur Beschichtung von planaren Substraten sind bekannt. Ihre Applikation auf der Oberfläche planarer Substrate bereitet an und für sich keine besonderen Schwierigkeiten. Indes sind sie nur eingeschränkt tauglich für die Beschichtung von dreidimensionalen Gegenständen, insbesondere solchen, welche ein ausgeprägtes Oberflächenprofil aufweisen, wie beispielsweise Möbel, industrielle Bauteile oder Automobilkarosserien, weil sie sich nur bedingt ausgeprägten Oberflächenprofilen anschmiegen und bei zu starker Verformung reißen können.

20

Werden diese freitragenden Lackfilme oder -folien durch Erhitzen plastifiziert, um um sie besser verformbar zu machen, können sie selbst und auch die zu beschichtenden Oberflächen geschädigt werden. Diese Gefahr ist insbesondere bei Kunststoffoberflächen vorhanden.

25

Freitragende Lackfilme und -folien weisen aber gegenüber der Herstellung von Beschichtungen mittels flüssiger Gieß- und Spritzlacken, Pulverslurries und Pulverlacken für den Anwender besondere Vorteile auf. So können sie einfach gehandhabt werden. Für ihren Transport und ihre Applikation sind keine aufwendigen Transportcontainer und Applikations- und Absauganlagen erforderlich.

30

Es wäre deshalb wünschenswert, diese bekannten Vorteile der freitragenden Lackfilme oder -folien auch auf die Beschichtung dreidimensionaler Gegenstände zu übertragen.

- 5 Hyperverzweigte Verbindungen und Dendrimere, welche eine tetrafunktionelle Zentralgruppe enthalten, sind aus der Patentschrift WO 93/17060 bekannt. Hierbei wird als Zentralgruppe ein Tetrol wie Pentaerythrit, Ditrिमethylolpropan, Diglycerin und Ditrिमethyloethan verwendet. Es ist indessen nicht bekannt, ob solche hyperverzweigten Verbindungen und Dendrimere für die Herstellung freitragender
10 Lackfilme oder -folien in Betracht kommen.

- Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es, neue Lackfilme oder -folien zu finden, welche die Nachteile des Standes der Technik nicht mehr länger aufweisen und es ermöglichen, nicht nur die Oberfläche planarer Substrate, sondern auch
15 dreidimensionale Gegenstände mit ausgeprägtem Oberflächenprofil zu beschichten. Außerdem ist es die Aufgabe der vorliegenden Erfindung, ein neues Verfahren zur Herstellung von Lackfolien aus Beschichtungsmitteln zu finden, welches in einfacher und eleganter Weise technisch und optisch einwandfreie Lackfolien liefert. Desweiteren ist es die Aufgabe der vorliegenden Erfindung ein neues Verfahren zur
20 Beschichtung dreidimensionaler Gegenstände zu finden, welches auch auf stark profilierten Oberflächen einwandfreie, fest haftende, homogene Beschichtungen von gleichmäßiger Dicke liefert.

- Demgemäß wurde die neue Lackfolie gefunden, deren maximaler Verlustfaktor $\tan \delta$
25 im gequollenen Zustand bei einer Temperatur liegt, bei welcher der Verlustfaktor $\tan \delta$ der trockenen Folie $< 0,1$ beträgt, wobei die Verlustfaktoren $\tan \delta$ mit der Dynamisch-Mechanischen Thermo-Analyse (DMTA) an homogenen freien Lackfolien mit einer Schichtdicke von $40 \pm 10 \mu\text{m}$ gemessen werden.

- 30 Im folgenden wird die neue, ungequollene Lackfolie als "erfindungsgemäße Folie" bezeichnet.

Außerdem wurde das neue Verfahren zur Herstellung der erfindungsgemäßen Folie gefunden, bei dem man Beschichtungsmittel herstellt, zu einem Film formt und physikalisch, oxidativ, mit aktinischem Licht, mit Elektronenstrahlung und/oder thermisch härtet.

5

Im folgenden wird das neue Verfahren zur Herstellung der erfindungsgemäßen Folie der Kürze halber als "erfindungsgemäßes Herstellverfahren" bezeichnet.

10 Nicht zuletzt wurde das neue Verfahren zur Beschichtung der Oberfläche planarer Substrate und dreidimensionaler Gegenstände gefunden, bei dem die erfindungsgemäße Folie vor oder nach dem Auftragen auf das zu beschichtende Substrat oder den dreidimensionalen Gegenstand mit einem flüssigen Medium, vorzugsweise mit einem wäßrigem Medium und insbesondere mit Wasser angequollen und anschließend regeneriert wird.

15

Im folgenden wird das neue Verfahren zur Beschichtung der Oberflächen planarer Substrate und dreidimensionaler Gegenstände der Kürze halber als "erfindungsgemäßes Beschichtungsverfahren" bezeichnet.

20 Ferner wurden neue Beschichtungen und neue beschichtete Substrate und dreidimensionale Gegenstände gefunden, welche mit Hilfe des erfindungsgemäßen Beschichtungsverfahrens hergestellt werden. Diese werden im folgenden als "erfindungsgemäße Beschichtungen" und - zusammenfassend - als "erfindungsgemäße Gegenstände" bezeichnet.

25

Im Hinblick auf den Stand der Technik ist es überraschend, daß die Aufgabe der vorliegenden Erfindung mit Hilfe der erfindungsgemäßen Folie gelöst werden konnte. Insbesondere stand es nicht zu erwarten, daß bei Einhaltung der erfindungsgemäßen Rahmenbedingungen die erfindungsgemäßen Folien derart mit
30 Wasser oder wäßrigen Medien angequollen und plastifiziert werden können, daß sie ohne Verlust ihrer mechanischen Stabilität und Integrität auch auf Oberflächen mit ausgeprägtem Profil aufgetragen werden können, hieran fest haften, sich dem Profil

anschniegen und nach dem Regenerieren und/oder nach einer gegebenenfalls
erfolgenden Nachbehandlung nicht mehr quellbar sind, sondern eine fest haftende,
witterungsstabile, kratzfeste, thermisch beständige Beschichtung bilden, welche
darüber hinaus auch noch optisch und ästhetisch hervorragende Eigenschaften
5 aufweist.

Die zur Ermittlung der erfindungsgemäßen Parameter angewandte Dynamisch-
Mechanische Thermo-Analyse (DMTA) ist eine allgemein bekannte Meßmethode zur
Bestimmung der viskoelastischen Eigenschaften von Beschichtungen und bei-
10 spielsweise beschrieben in Murayama, T., Dynamic Mechanical Analysis of
Polymeric Materials, Elsevier, New York, 1978 und Loren W. Hill, Journal of
Coatings Technology, Vol. 64, No. 808, May 1992, Seiten 31 bis 33.

Der Verlustfaktor $\tan \delta$ ist definiert als der Quotient aus dem Verlustmodul E'' und
15 dem Speichermodul E' . Erfindungsgemäß werden die Messungen an homogenen
freien erfindungsgemäßen Folien mit einer Schichtdicke von $40 \pm 10 \mu\text{m}$
durchgeführt.

Die Durchführung der Messungen kann beispielsweise mit den Geräten MK II, MK
20 III oder MK IV der Firma Rheometrics Scientific erfolgen. Es ist erfindungsgemäß
von Vorteil, die gequollenen erfindungsgemäßen Folien unter dem Quellungsmittel,
d. h. unter dem flüssigen Medium, vorzugsweise unter dem wäßrigen Medium und
insbesondere unter Wasser, zu vermessen.

25 Für die erfindungsgemäßen Messungen werden die freien erfindungsgemäßen Folien
hergestellt, indem die betreffenden Beschichtungsmittel auf Substrate appliziert und
gehärtet werden, auf denen die Beschichtungsmittel und die hieraus resultierenden
Folien nicht haften. Als Beispiele für geeignete Substrate seien Glas, Teflon und
insbesondere Polypropylen genannt. Polypropylen weist dabei den Vorteil einer guten
30 Verfügbarkeit auf und wird daher normalerweise als Trägermaterial eingesetzt.

Erfindungsgemäß ist es von Vorteil, wenn der maximale Verlustfaktor $\tan \delta$ der erfindungsgemäßen Folie bei 35 bis 100, vorzugsweise 40 bis 100 und insbesondere 45 bis 100 °C liegt.

- 5 Für die Herstellung der erfindungsgemäßen Folie kommen Beschichtungsmittel in Betracht, welche filmbildend sind und physikalisch trocknen oder oxidativ, durch aktinisches Licht, durch Elektronenstrahlung und/oder thermisch vernetzt werden können. Wesentlich ist, daß die resultierenden Folien die erfindungsgemäßen Bedingungen erfüllen.

- 10 Erfindungsgemäß ist es von Vorteil, Beschichtungsmittel zu verwenden, welche mindestens eine hypervernetzte Verbindung mit einer tetrafunktionellen Zentralgruppe, abgeleitet von Ditrिमethylolpropan, Diglycerin und/oder Ditrिमethylolethan, oder einer tetrafunktionellen Zentralgruppe der allgemeinen
15 Formel I, enthalten,



worin die Indices und die Variablen die folgende Bedeutung haben:

20

$m + n + o + p = 4$; mit

m = eine ganze Zahl von 1 bis 3 und

n, o und $p = 0$ oder eine ganze Zahl von 1 bis 3;

- 25 q, r, s und t = eine ganze Zahl von 1 bis 5, wobei $q \geq r, s, t$, insbesondere $q > r, s, t$;

$X = -O-, -S-$ oder $-NH-$;

$A = -CR_2-$; mit

- 30 $R = -H, -F, -Cl, -Br, -CN, -NO_2, C_1-C_3\text{-Alkyl-}$ oder $-Haloalkyl-$ oder $C_1-C_3\text{-Alkoxirest}$ oder,
für q, r, s und/oder t = mindestens 2 einen $C_2-C_4\text{-Alkandiyl-}$ und/oder $-Oxaalkandiylrest$, welcher 2 bis 5

Kohlenstoffatome und/oder ein Sauerstoffatom -O-,
welches 3 bis 5 Kohlenstoffatome des Restes -A-
überbrückt;

- 5 zu einem Film formt und physikalisch, oxidativ, mit aktinischem Licht, mit
Elektronenstrahlung und/oder thermisch härtet.

Im folgenden werden die hypervernetzten Verbindungen mit einer
tetrafunktionellen Zentralgruppe, abgeleitet von Ditrिमethylolpropan, Diglycerin
10 und/oder Ditrिमethyloläthan, oder der allgemeinen Formel I der Kürze halber als
"erfindungsgemäß zu verwendende Verbindungen" bezeichnet. Die tetrafunktionellen
Zentralgruppen der allgemeinen Formel I werden im folgenden der Kürze halber als
"Zentralgruppen I" bezeichnet.

- 15 Unter dem Begriff "abgeleitet" ist im Rahmen der vorliegenden Erfindungen die
gedankliche Abstraktion der Wasserstoffatome von den Hydroxylgruppen von
Tetrolen zu verstehen.

Ein wesentlicher Bestandteil des Beschichtungsmittels, welches erfindungsgemäß zur
20 Herstellung der erfindungsgemäßen Folie angewandt wird, ist die erfindungsgemäß
zu verwendende Verbindung. Deren wesentlicher Bestandteil ist wiederum die tetra-
funktionelle Zentralgruppe, abgeleitet von Ditrिमethylolpropan, Diglycerin und/oder
Ditrिमethyloläthan, oder die Zentralgruppe I.

- 25 Erfindungsgemäß sind die Zentralgruppen I von Vorteil und werden deshalb
besonders bevorzugt verwendet.

In der allgemeinen Formel I bezeichnen die Indizes q, r, s und t ganze Zahlen von 1
bis 5. Hierbei kann der Index q gleich den Indizes r, s und t sein. Unter dieser
30 Rahmenbedingung resultieren symmetrische Zentralgruppen I.

Beispiele geeigneter erfindungsgemäß zu verwendender symmetrischer Zentralgruppen I leiten sich ab von symmetrischen Tetrolen wie Pentaerythrit, Tetrakis(2-hydroxyethyl)methan oder Tetrakis(3-hydroxypropyl)methan.

- 5 Erfindungsgemäß sind Zentralgruppen I, worin der Index q größer als die Indizes r, s und t ist und daher einen Wert von mindestens 2 hat, von Vorteil und werden deshalb ganz besonders bevorzugt verwendet. Unter dieser Rahmenbedingung resultieren asymmetrische Zentralgruppen I.
- 10 In der allgemeinen Formel I addieren sich dann die Indizes m, n, o und p auf 4. Der Index m ist stets größer als 0 und steht für eine ganze Zahl von 1 bis 3, insbesondere für 1.

- Die Indizes n, o und p haben unter Beachtung der vorstehenden Randbedingung den
- 15 Wert 0 oder stehen für eine ganze Zahl von 1 bis 3. Dies bedeutet, daß nicht jeder dieser Indizes den Wert 0 annehmen kann.

Erfindungsgemäß sind folgende Wertekombinationen der Indizes von Vorteil:

- 20 m = 1 und n, o, p = 1;
m = 1, n = 2, o, p = 1;
m = 1, n = 2, o = 1 und p = 0;
m = 1, n = 3, o, p = 0;
- 25 m = 2, n = 1, o = 1 und p = 0;
m = 2, n = 2 und o, p = 0;
- m = 3, n = 1 und o, p = 0.

- 30 Von diesen sind die Zahlenkombinationen von besonderem Vorteil, in denen m = 1.

Erfindungsgemäß sind folgende Zahlenkombinationen der Indizes von Vorteil:

- q = 2, r, s und/oder t = 1;
q = 3, r, s und/oder t = 1 und/oder 2;
q = 4, r, s und/oder t = 1, 2 und/oder 3;
5 q = 5, r, s und/oder t = 1, 2, 3 und/oder 4.

Die Variable -X- in der allgemeinen Formel I bezeichnet zweibindige Sauerstoffatome -O- oder Schwefelatome -S- oder eine sekundäre Aminogruppe -NH-. Erfindungsgemäß ist es von Vorteil, wenn -X- für -O- steht.

10

Die Variable -A- in der Formel I bedeutet einen zweibindigen Rest -CR₂-.

- Der Rest R steht hierin für Wasserstoffatome -H, Fluoratome -F, Chloratome -Cl, Bromatome -Br, Nitrilgruppen -CN, Nitrogruppen -NO₂, C₁-C₃-Alkyl- oder -
15 Haloalkylgruppen oder C₁-C₃-Alkoxigruppen. Beispiele geeigneter Gruppen dieser Art sind Methyl-, Ethyl-, Propyl-, Trifluormethyl-, Trichlormethyl-, Perfluorethyl-, Perfluorpropyl-, Methoxi-, Ethoxi- oder Propoxigruppen.

- Erfindungsgemäß von Vorteil sind Wasserstoffatome oder Methylgruppen, welche
20 daher bevorzugt verwendet werden. Insbesondere werden Wasserstoffatome verwendet. Bei den erfindungsgemäß besonders bevorzugten Variablen -A- handelt es sich demnach um Methylengruppen.

- Steht in der allgemeinen Formel I mindestens einer der Indices q, r, s und/oder t
25 mindestens für die Zahl 2 kann der Rest R auch für einen C₂-C₄-Alkandiyl- und/oder Oxaalkandiylrest stehen, welcher 2 bis 5 Kohlenstoffatome des Restes -A- cyclisch überbrückt. Der Rest -R- kann indes auch für ein Sauerstoffatom -O- stehen, welches 3 bis 5 Kohlenstoffatome des Restes -A- cyclisch überbrückt. Hierdurch werden Cyclopentan-1,2- oder -1,3-diyl-Gruppen, Tetrahydrofuran-2,3-, -2,4-, -2,5-
30 oder -3,4-diyl-Gruppen, Cyclohexan-1,2-, -1,3- oder -1,4-diyl-Gruppen oder Tetrahydropyran-2,3-, 2,4-, 2,5- oder 2,6-diylgruppen, indes keine Epoxidgruppen, gebildet.

Beispiele erfindungsgemäß ganz besonders vorteilhafter Zentralgruppen I leiten sich demnach von den nachstehend beschriebenen Tetrolen (III1) bis (III10) ab.

- 5 Von diesen ist die Zentralgruppe I, welche sich von dem Tretrol (III1) (2,2-Bis-hydroxymethyl-butandiol-(1,4); Homopentaerythrit) ableitet, ganz besonders vorteilhaft und wird deshalb erfindungsgemäß ganz besonders bevorzugt verwendet.

10 In den erfindungsgemäß zu verwendenden Verbindungen sind die vorstehend beschriebenen Variablen -X- über Abstandshaltergruppen mit jeweils einer reaktiven funktionellen Gruppe verbunden. Dies gilt sinngemäß auch für die Zentralgruppen, welche sich von den Tetrolen Ditrिमethylolpropan, Diglycerin oder Ditrिमethylolethan ableiten, deren Sauerstoffatome der Variablen -X- entsprechen.
15 Die nachfolgende Beschreibung der Abstandshaltergruppen und der reaktiven funktionellen Gruppen gilt daher auch für diese von den Zentralgruppen I verschiedenen Zentralgruppen.

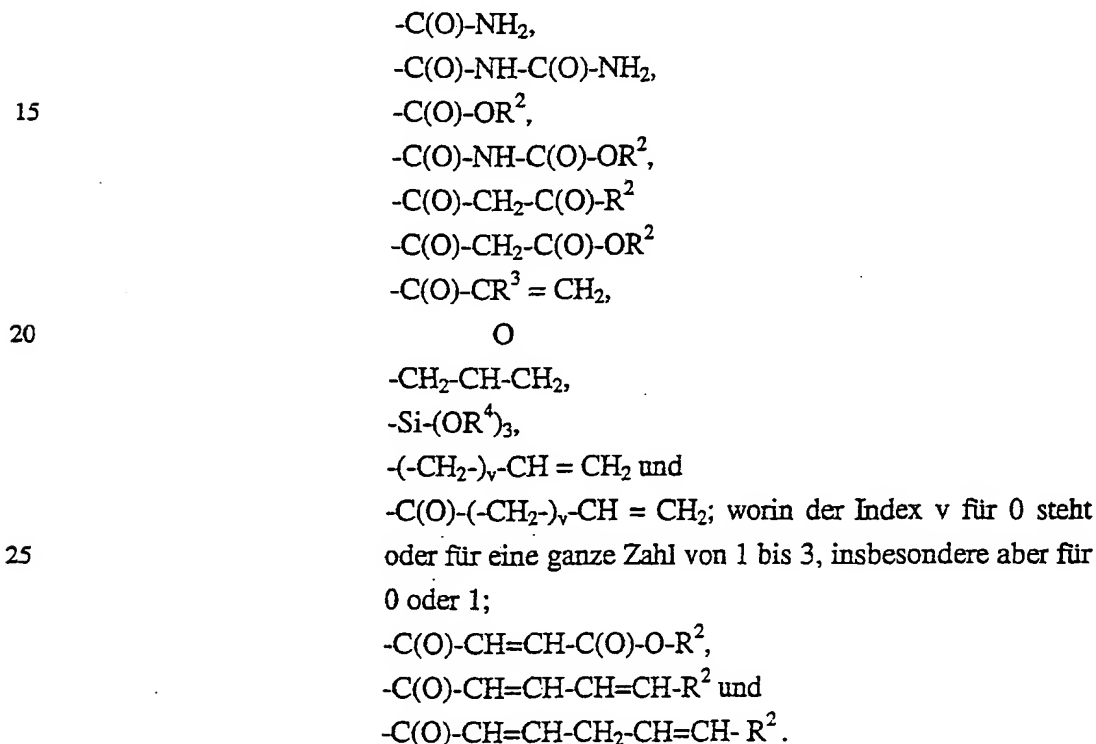
Im Rahmen der vorliegenden Erfindung ist unter den Begriff "reaktive funktionelle Gruppe" eine Gruppe zu verstehen, welche im Gegensatz zu einer inerten Gruppe für
20 weitere Reaktionen leicht zur Verfügung steht. Demgemäß kann es sich um beliebige, von der organischen Chemie her bekannte Gruppen handeln. Erfindungsgemäß ist es indes von Vorteil, wenn es sich um eine Gruppe der allgemeinen Formel II handelt.

25
$$\text{-X-B} \quad (\text{II})$$

In der allgemeinen Formel II steht die Variable -X- für zweibindige Sauerstoff- und Schwefelatome oder für sekundäre Aminogruppen. Erfindungsgemäß ist es von Vorteil, wenn die Variable -X- für zweibindige Sauerstoffatome steht.

In der allgemeinen Formel II steht die Variable B für ein Wasserstoffatom $-H$, eine Gruppe $-Z$ oder eine lineare oder verzweigte Gruppe $-R^1-(-Z^1)_u$, worin der Index $u = 1$ oder 2 ist.

- 5 Als Gruppen $-Z$ kommen alle reaktiven funktionellen Gruppen der organischen Chemie in Betracht, welche unter den üblichen und bekannten Bedingungen Reaktionen eingehen, welche zu dem gewünschten weiteren Aufbau der erfindungsgemäßen Verbindung oder zu ihrer Verknüpfung mit anderen Verbindungen, wie etwa mit den von den Beschichtungsmitteln oder den Klebstoffen
10 her bekannten Vernetzern. Beispiele für erfindungsgemäß besonders vorteilhafte Gruppen $-Z$ sind:



30

Hierin bezeichnen die Reste R^2 gegebenenfalls substituierte C_1-C_{10} -Alkyl-, C_5-C_{10} -Cycloalkyl-, C_6-C_{20} -Cycloalkylalkyl-, C_6-C_{20} -Alkylcycloalkyl-, C_6-C_{10} -Aryl-, C_7-C_{20} -

Arylalkyl-, C₇-C₂₀-Alkylaryl-, C₁₁-C₂₆-Arylcycloalkyl- oder C₁₁-C₂₆-Cycloalkylarylreste, wobei die Alkylreste verzweigt oder unverzweigt sind.

Als Substituenten für diese Reste R² kommen alle organischen Reste in Betracht, welche im wesentlichen inert sind, d. h., daß sie keine Reaktionen mit den Verbindungen eingehen, welche für den Aufbau der erfindungsgemäßen Verbindungen oder für deren weitere Umsetzung verwendet werden. Beispiele geeigneter inerte organischer Reste sind Halogenatome, Nitrogruppen, Nitrilgruppen oder Alkoxygruppen.

10

Beispiele geeigneter erfindungsgemäß zu verwendender, gegebenenfalls substituierter C₁-C₁₀-Alkylreste sind Methyl-, Ethyl-, Propyl-, Butyl-, Pentyl-, Hexyl-, Heptyl-, Octyl-, Nonyl- oder Decylreste, von denen die Methyl-, Ethyl- und die Propylreste besonders vorteilhaft sind und deshalb bevorzugt verwendet werden.

15

Beispiele geeigneter erfindungsgemäß zu verwendender, gegebenenfalls substituierter C₅-C₁₀-Cycloalkylreste sind Cyclopentyl-, Cyclohexyl-, Cycloheptyl-, Cyclooctyl- oder Decalinyreste, von denen die Cyclopentyl- und Cyclohexylreste vorteilhaft sind und deshalb bevorzugt verwendet werden.

20

Beispiele geeigneter erfindungsgemäß zu verwendender, gegebenenfalls substituierter C₆-C₂₀-Cycloalkylalkylreste sind Cyclopentylmethyl-, Cyclopentylethyl-, Cyclohexylmethyl-, Cyclohexylethyl- oder Cyclohexylpropylreste, von denen der Cyclohexylmethylrest vorteilhaft ist und deshalb bevorzugt verwendet wird.

25

Beispiele geeigneter erfindungsgemäß zu verwendender, gegebenenfalls substituierter C₆-C₂₀-Alkylcycloalkylreste sind 4-Methyl-cyclohex-1-yl-, 2-Ethyl-cyclohex-1-yl- oder 4-Methyl-2-ethyl-cyclohex-1-yl-, von denen der 4-Methyl-cyclohex-1-yl-Rest vorteilhaft ist und deshalb bevorzugt verwendet wird.

30

Beispiele geeigneter erfindungsgemäß zu verwendender, gegebenenfalls substituierter C₆-C₁₀-Arylreste sind Phenyl- oder Naphthylreste, von denen die Phenylreste vorteilhaft sind und deshalb bevorzugt verwendet werden.

Beispiele geeigneter erfindungsgemäß zu verwendender, gegebenenfalls substituierter C_7 - C_{20} -Arylalkylreste sind Phenylmethyl-, 2-Phenyl-ethyl- oder 3-Phenyl-propylreste, von denen die 2-Phenyl-ethylreste vorteilhaft sind und deshalb bevorzugt verwendet werden.

Beispiele geeigneter erfindungsgemäß zu verwendender, gegebenenfalls substituierter C_7 - C_{20} -Alkylarylreste sind 2-, 3- und 4-Methyl-phen-1-yl-, 4-Butyl-phen-1-yl-, 4-Butyl-2-methyl-phen-1-yl-, 2,4-Dimethyl-phen-1-yl- oder 4-Octyl-phen-1-yl-Reste, von denen die 4-Butyl-phen-1-yl- oder 4-Octyl-phen-1-yl-Reste vorteilhaft sind und deshalb bevorzugt verwendet werden.

Beispiele geeigneter erfindungsgemäß zu verwendender C_{11} - C_{26} -Arylcycloalkylreste sind 2- oder 3-Phenyl-cyclopent-1-yl- oder 2-, 3- oder 4-Phenyl-cyclohex-1-yl-Reste, von denen der 4-Phenyl-cyclohex-1-yl-Rest vorteilhaft ist und deshalb bevorzugt verwendet wird.

Beispiele geeigneter erfindungsgemäß zu verwendender C_{11} - C_{26} -Cycloalkylarylreste sind 2-, 3- oder 4-Cyclopentyl-phen-1-yl- oder 2-, 3- oder 4-Cyclohexyl-phen-1-yl-Reste, von denen der 4-Cyclohexyl-phen-1-yl-Rest vorteilhaft ist und deshalb bevorzugt verwendet wird.

Die Reste R^3 bezeichnen C_1 - C_4 -Alkylreste oder Nitrilgruppen -CN. Beispiele geeigneter erfindungsgemäß zu verwendender C_1 - C_4 -Alkylreste sind Methyl-, Ethyl-, Propyl- oder Butylreste, von denen der Methylrest vorteilhaft ist und deshalb bevorzugt verwendet wird.

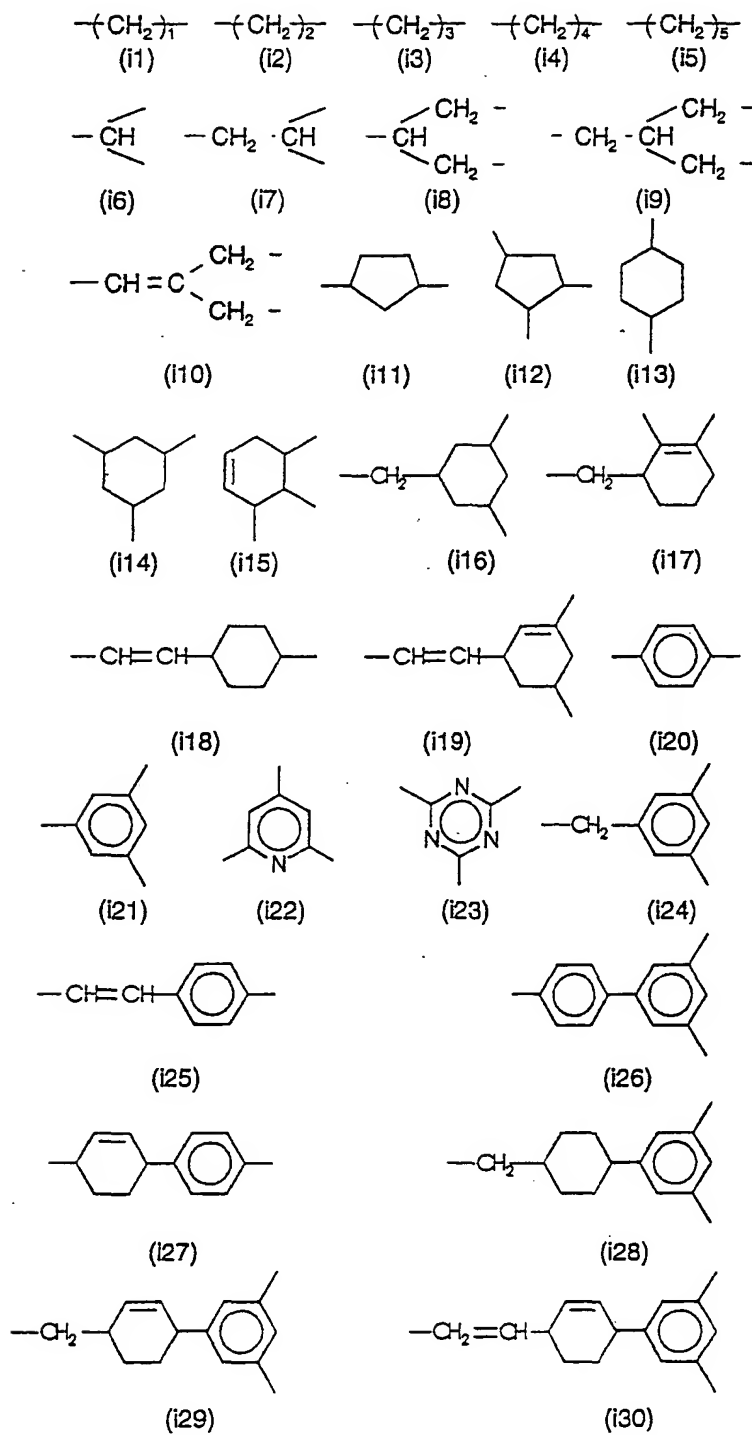
Die Reste R^4 bezeichnen gegebenenfalls substituierte C_1 - C_4 -Alkylreste; Beispiele geeigneter erfindungsgemäß zu verwendender Alkylreste dieser Art sind die vorstehend genannten. Beispiele geeigneter erfindungsgemäß zu verwendender Substituenten sind die vorstehend bei den Resten R^2 aufgeführten.

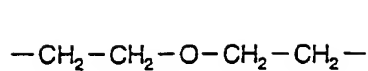
Bei dem Rest R^1 der linearen oder verzweigten Gruppe $-R^1-(-Z^1)_u$, worin der Index $u = 1$ oder 2 , handelt es sich um einen zwei- oder dreibindigen Rest, welcher sich von den folgenden Verbindungen ableitet:

- 5
- (i) einem Alkan, Alken, Cycloalkan, Cycloalken, Alkylcycloalkan, Alkylcycloalken, Alkenylcycloalkan, oder Alkenylcycloalken, Aromaten und Heteroaromaten sowie einem Alkyl-, Alkenyl-, Cycloalkyl-, Cycloalkenyl-, Alkylcycloalkyl-, Alkylcycloalkenyl-, Alkenylcycloalkyl- oder Alkenylcycloalkenyl-substituierten Aromaten oder Heteroaromaten; oder von
- 10
- (ii) einem vorstehend genannten Rest, welcher mindestens ein Heteroatom in der Kette und/oder im Rest enthält; oder von
- 15
- (iii) einem unter (i) oder (ii) genannten Rest, dessen Kette und/oder Ring substituiert ist.

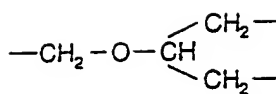
Beispiele geeigneter erfindungsgemäß zu verwendender Reste R^1 sind die nachstehend aufgeführten Reste (i1) bis (iii2), von denen die Reste (i2) bis (i5) sowie

20 (i20 und i21) vorteilhaft sind und deshalb besonders bevorzugt verwendet werden.

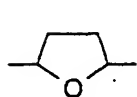




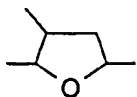
(ii1)



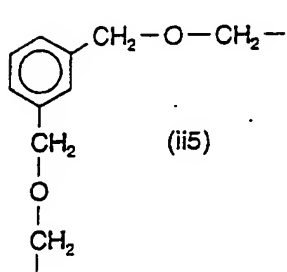
(ii2)



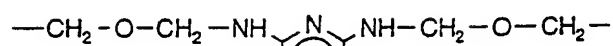
(ii3)



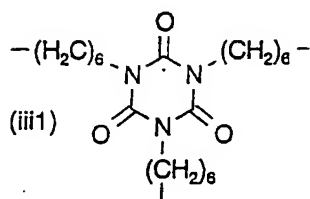
(ii4)



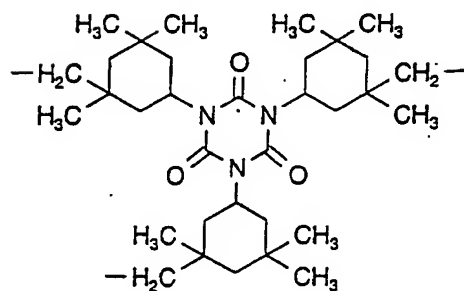
(ii5)



(ii6)



(iii1)



(iii2)

Beispiele geeigneter erfindungsgemäß zu verwendender Substituenten für die Reste R^1 sind die vorstehend bei den Resten R^2 aufgeführten.

Als Variable Z^1 der linearen oder verzweigten Gruppe $-R^1-(-Z^1)_u$, worin der Index u = 1 oder 2, kommen alle reaktiven funktionellen Gruppen der organischen Chemie in Betracht, welche unter den üblichen und bekannten Bedingungen Reaktionen eingehen, welche zu dem gewünschten weiteren Aufbau der erfindungsgemäßen Verbindung oder zu ihrer Verknüpfung mit anderen Verbindungen, wie etwa mit den von den Beschichtungsmitteln oder den Klebstoffen her bekannten Vernetzern.
 10 Beispiele für erfindungsgemäß besonders vorteilhafte Gruppen $-Z^1$ sind:

-OH, -NH₂, -SH,
 -COOH, -SO₃H, -PO₃H
 -O-C(O)-NH₂,
 15 -O-C(O)-NH-C(O)-NH₂,
 -NCO;
 -NH-C(O)-OR²,
 -NH-C(O)-NH-C(O)-OR²,
 -O-C(O)-CH₂-C(O)-R²
 20 -O-C(O)-CH₂-C(O)-OR²
 -O-C(O)-CR³ = CH₂,

$$\begin{array}{c} \text{O} \\ | \\ -\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}-\text{CH}_2, \end{array}$$
 -O-Si-(OR⁴)₃,
 25 -O-(-CH₂)_v-CH = CH₂ und
 -O-C(O)-(-CH₂)_v-CH = CH₂; worin der Index v für 0 steht oder für eine ganze Zahl von 1 bis 3, insbesondere aber für 0 oder 1;
 -O-C(O)-CH=CH-C(O)-O-R²,
 30 -O-C(O)-CH=CH-CH=CH-R² und
 -O-C(O)-CH=CH-CH₂-CH=CH-R².

Die vorstehend im Detail beschriebenen reaktiven funktionellen Gruppen der allgemeinen Formel II sind erfindungsgemäß über Abstandshaltergruppen mit der Zentralgruppe I verbunden.

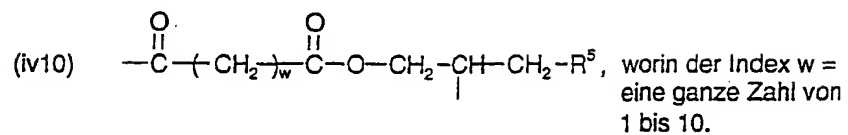
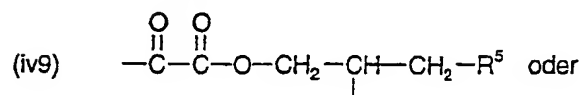
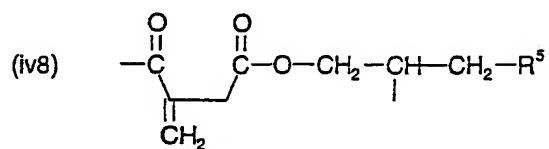
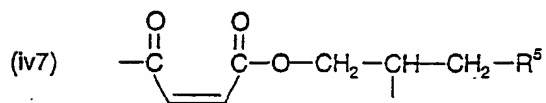
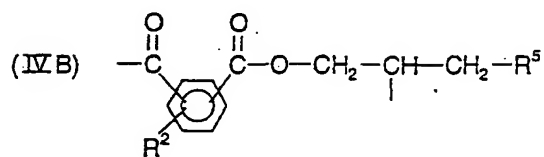
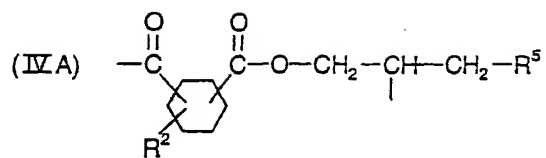
- 5 Erfindungsgemäß sind als Abstandshaltergruppen alle zweibindigen organischen Reste geeignet.

Beispiele gut geeigneter zweibindiger organischer Reste sind die vorstehend beschriebenen zweibindigen Reste R^1 .

10

Weitere Beispiele gut geeigneter erfindungsgemäß zu verwendender zweibindiger organischer Reste sind die nachstehend aufgeführten Abstandshaltergruppen (iv1) bis (iv10). Diese weisen hinsichtlich ihrer Herstellbarkeit und den vorteilhaften Eigenschaften, welche sie den erfindungsgemäß zu verwendenden Verbindungen

- 15 mitteilen, besondere Vorteile auf, weswegen sie bevorzugt verwendet werden.



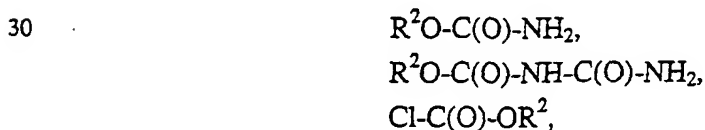
In den allgemeinen Formeln IVA und IVB hat der Rest R^2 die vorstehend angegebene Bedeutung. Die Carbonyloxy-Substituenten der Ringe in der allgemeinen Formeln IVA stehen in 1,2- (Abstandshaltergruppe iv1), 1,3- (Abstandshaltergruppe iv2) oder 1,4-Stellung (Abstandshaltergruppe iv3) zueinander. Die Carbonyloxy-Substituenten der Ringe in der allgemeinen Formeln IVb stehen ebenfalls in 1,2- (Abstandshaltergruppe iv4), 1,3- (Abstandshaltergruppe iv5) oder 1,4-Stellung (Abstandshaltergruppe iv6) zueinander.

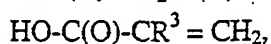
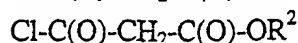
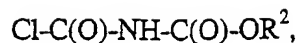
In den Formeln der Abstandshaltergruppen (iv1) bis (iv10) bezeichnet der Rest R^5 Alkyl-, Cycloalkyl- oder Arylether- oder Alkyl-, Cycloalkyl- oder Arylcarbonyloxy-Reste, insbesondere aber tertiäre Alkylcarbonyloxyreste. Beispiel geeigneter erfindungsgemäß zu verwendender Reste R^5 sind insbesondere Versatic^R-Säurereste, d. h. Reste tertiärer, stark verzweigter Monocarbonsäuren.

Von den Abstandshaltergruppen (iv1) bis (iv10) sind die Abstandshaltergruppen (iv1) und (iv7) ganz besonders vorteilhaft und werden deshalb ganz besonders bevorzugt verwendet.

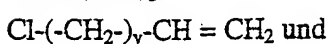
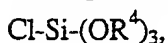
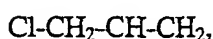
Erfindungsgemäß ist die vorstehend im Detail beschriebene reaktive funktionelle Gruppe II mit den Abstandshaltergruppen (iv1) bis (iv10) über das sekundäre Kohlenstoffatom verknüpft.

Die ganz besonders vorteilhaften erfindungsgemäß zu verwendenden Verbindungen weisen den besonderen Vorteile auf, daß ihre Hydroxylgruppen in außerordentlich vielfältiger Weise in andere reaktive funktionelle Gruppen II umgewandelt werden können. Beispiele für solche reaktive funktionelle Gruppen II sind die vorstehend beschriebenen Gruppen -Z. Sie können beispielsweise durch die Umsetzung der Hydroxylgruppen mit den folgenden Verbindungen hergestellt werden:

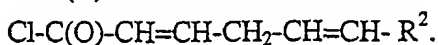




O



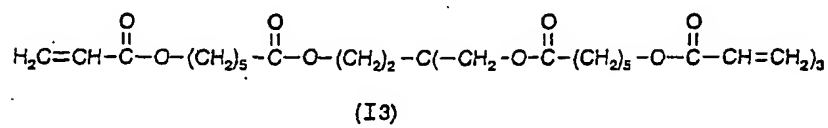
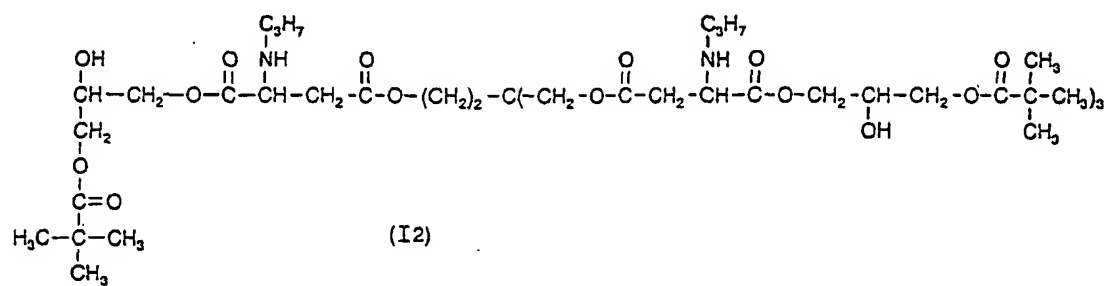
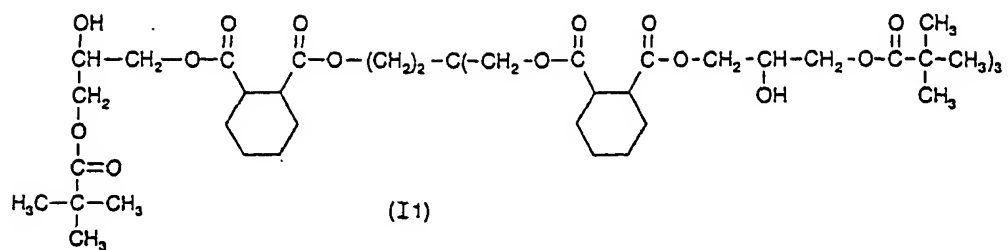
$\text{Cl-C(O)-(-CH}_2\text{)}_v\text{-CH} = \text{CH}_2$; worin der Index v für 0 steht
oder für eine ganze Zahl von 1 bis 3, insbesondere aber für
0 oder 1;



Hierin haben die Indices und die Variablen die vorstehend angegebene Bedeutung.

Überdies haben die ganz besonders vorteilhaften erfindungsgemäß zu verwendenden Verbindungen, welche die Abstandshaltergruppen (iv7) und (iv8) aufweisen, den ganz besonderen Vorteil, daß sie an ihrer olefinischen Doppelbindung modifiziert werden können, so daß sie außer den reaktiven funktionellen Gruppen II noch weitere reaktive funktionelle Gruppen enthalten. Ein Beispiel für eine solche Modifizierung ist die Addition von Aminen an die Doppelbindungen.

Beispiele für ganz besonders vorteilhafte erfindungsgemäß zu verwendende Verbindung sind demnach die Verbindungen (I1) bis (I3).



Durch diese Modifizierungen der erfindungsgemäß zu verwendenden Verbindungen läßt sich die Zusammensetzung der erfindungsgemäßen Folien in besonders vorteilhafter Weise außerordentlich breit variieren, so daß die erfindungsgemäßen Folien, das erfindungsgemäße Herstellverfahren, das erfindungsgemäße Beschichtungsverfahren, die erfindungsgemäßen Beschichtungen und die erfindungsgemäßen Gegenstände den Ansprüchen des Marktes sowohl in technischer als auch in wirtschaftlicher Hinsicht jederzeit leicht angepaßt werden können, was einen zusätzlichen besonderen Vorteil darstellt.

- 10 So können die erfindungsgemäß zu verwendenden Verbindungen der Herstellung physikalisch, oxidativ, thermisch, mit aktinischem Licht und/oder mit Elektronenstrahlen härtpbarer Beschichtungsmittel und erfindungsgemäßer Folien dienen. Hierbei kann der Fachmann die erfindungsgemäß zu verwendenden Verbindungen, welche für den jeweils vorgesehenen Härtungsmechanismus oder die
- 15 jeweils vorgesehenen Härtungsmechanismen am besten geeignet sind, in einfacher Weise auswählen. Beispielsweise wird er zu erfindungsgemäß zu verwendenden Verbindungen mit (Meth)Acryloyl-, Vinyl- und/oder Allylgruppen als reaktiven funktionellen Gruppen II greifen, wenn er mit aktinischem Licht und/oder mit Elektronenstrahlung härtpbare Stoffgemische herstellen will. Oder aber er wird
- 20 erfindungsgemäß zu verwendende Verbindungen mit Hydroxylgruppen als reaktiven funktionellen Gruppen II wählen, wenn die Stoffgemische mit Polyisocyanaten und/oder mit Aminoplasten thermisch vernetzbar sein sollen. Eine Übersicht derartige Vernetzungsmechanismen bietet der Artikel von M. Ooka und H. Ozawa, "Recent developments in crosslinking technology for coating resins", in Progress in
- 25 Organic Coatings, Band 23, 1994, Seiten 325 bis 338.

Ganz besondere Vorteile weisen indes die Beschichtungsmittel auf, welche erfindungsgemäß zu verwendende Verbindungen enthalten, die als reaktive funktionelle Gruppen II Hydroxylgruppen enthalten.

30

Die Herstellung der erfindungsgemäß zu verwendenden Verbindungen kann nach den üblichen und bekannten Methoden der Herstellung hypervverzweigter und

dendrimer Verbindungen erfolgen. Geeignete Synthesemethoden werden beispielsweise in den Patentschriften WO 93/17060 oder WO 96/12754 oder in dem Buch von G. R. Newkome, C. N. Moorefield und F. Vögtle, "Dendritic Molecules, Concepts, Syntheses, Perspectives", VCH, Weinheim, New York, 1996, beschrieben.

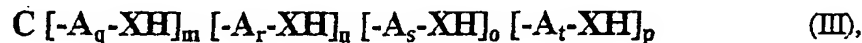
5 Geeignete Ausgangsverbindungen kann der Fachmann daher leicht anhand der gewünschten Strukturen der erfindungsgemäßen Verbindungen auswählen.

In erfindungsgemäßer Verfahrensweise wird die Zentralgruppe, welche sich von Ditrिमethylpropan, Diglycerin und/oder Ditrिमethylolethan ableitet, bzw. die

10 entsprechende erfindungsgemäß zu verwendende Verbindung aus diesen Tetrolen hergestellt.

Desgleichen wird die Zentralgruppe I bzw. die entsprechende erfindungsgemäß zu verwendende Verbindung mit Hilfe einer tetrafunktionellen Verbindung der

15 allgemeinen Formel III



hergestellt. Im folgenden wird diese Verbindung der Kürze halber als "Verbindung

20 III" bezeichnet.

In der allgemeinen Formel III haben die Indizes und die Variablen dieselbe Bedeutung wie vorstehend bei der allgemeinen Formel I angegeben. Erfindungsgemäß ist es von besonderem Vorteil, wenn die Variable X ein

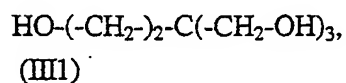
25 Sauerstoffatom -O- darstellt.

Demgemäß sind für die Herstellung der Zentralgruppe I bzw. der erfindungsgemäß zu verwendenden Verbindungen die Tetrole der allgemeinen Formel III von besonderem Vorteil und werden deshalb besonders bevorzugt verwendet. Im

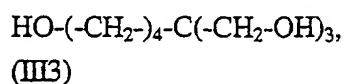
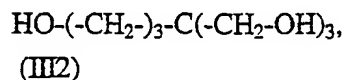
30 folgenden werden sie der Kürze halber als "Tetrole III" bezeichnet.

Beispiele ganz besonders gut geeigneter erfindungsgemäß zu verwendender Tetrole III sind die symmetrischen Tetrole Pentaerythrit, Tetrakis(2-hydroxyethyl)methan oder Tetrakis(3-hydroxypropyl)methan oder die asymmetrischen Tetrole (III1) bis (III10):

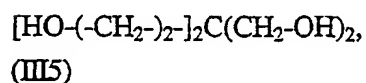
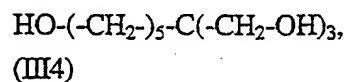
5



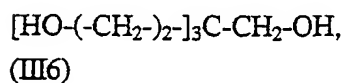
10



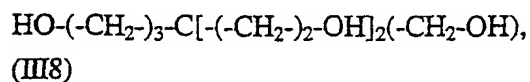
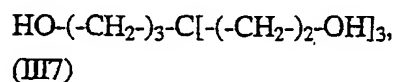
15



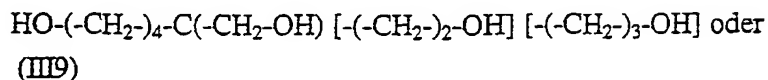
20



25



30



HO-(-CH₂-)₅-C(-CH₂-OH)[-(-CH₂-)₄-OH] 2
(III10).

- Von diesen ist das Tretrol (III1) (2,2-Bis-hydroxymethyl-butandiol-(1,4);
5 Homopentaerythrit) besonders hervorzuheben, weil es den erfindungsgemäß zu verwendenden Verbindungen und damit letztlich den erfindungsgemäßen Folien und Beschichtungen ganz besonders vorteilhafte Eigenschaften vermittelt. Es wird deshalb ganz besonders bevorzugt verwendet.
- 10 In einer ersten Variante des Verfahrens zur Herstellung der erfindungsgemäß zu verwendenden Verbindungen resultieren die reaktiven funktionellen Gruppen II und damit die erfindungsgemäß zu verwendenden Verbindungen aus der Umsetzung der vorstehend im Detail beschriebenen Tetrolen Ditrिमethylolpropan, Diglycerin und/oder Ditrिमethyloläthan oder den Verbindungen III, insbesondere den Tetrolen
15 III, mit geeigneten organischen Verbindungen in einer Stufe.

Als organische Verbindungen kommen alle Verbindungen in Betracht, welche zum einen funktionelle Gruppen tragen, die mit dem vorstehenden Detail beschriebenen Gruppen -XH reagieren können, und zum anderen die vorstehend im Detail
20 beschriebenen zweibindigen Reste R¹ in die Zwischenstufe einführen.

Beispiele geeigneter erfindungsgemäß zu verwendender organischer Verbindungen sind demnach die vorstehenden Detail beschriebenen zweibindigen Reste R¹, welche insbesondere die folgenden funktionellen Gruppen tragen:

25

-NCO,

-Cl,

-Br,

-C(O)-Cl,

30 -C(O)-Br,

-C(O)-OH oder

-C(O)-O-C(O)-.

Von diesen sind die Carboxylgruppen und die Anhydridgruppen von besonderem Vorteil und werden deshalb besonders bevorzugt verwendet.

- 5 Der Fachmann kann daher die geeigneten organischen Verbindungen anhand der gewünschten Zielstruktur der erfindungsgemäß zu verwendenden Verbindung in einfacher Weise auswählen.

In einer zweiten Variante des Verfahrens zur Herstellung der erfindungsgemäß zu
10 verwendenden Verbindungen resultiert aus den vorstehend im Detail beschriebenen Tetrolen Ditrिमethylolpropan, Diglycerin oder Ditrिमethylolethan oder den Verbindungen III, insbesondere den Tetrolen III, und einer geeigneten organischen Verbindung zuerst eine Zwischenstufe, welche die Zentralgruppe I und vier Abstandshaltergruppen aufweist. Die geeignete organische Verbindung wird so
15 gewählt, daß die resultierenden Abstandshaltergruppen jeweils eine reaktive funktionelle Gruppe tragen. Diese reaktiven funktionellen Gruppen werden in einer zweiten Stufe mit einer geeigneten organischen Verbindung unter Bildung der reaktiven funktionellen Gruppen II und damit der erfindungsgemäß zu verwendenden Verbindungen umgesetzt. Erfindungsgemäß wird dieser Variante der Vorzug gegeben.
20

Beispiele geeigneter organischer Verbindungen sind die vorstehend bei der ersten Variante aufgeführten Verbindungen.

- 25 Beispiele geeigneter reaktiver funktioneller Gruppen sind die vorstehend bei der ersten Variante aufgeführten funktionellen Gruppen.

Beispiele von organischen Verbindungen, welche sich für diese Variante gut eignen, sind epsilon-Caprolacton, Hexahydrophthalsäure, Hexahydrophthalsäureanhydrid,
30 Phthalsäure, Phthalsäureanhydrid, Hexahydroterephthalsäure, Terephthalsäure, Fumarsäure, Maleinsäure, Maleinsäureanhydrid, Itaconsäure, Itaconsäureanhydrid, Oxalsäure, Malonsäure, Malonsäureanhydrid, Bernsteinsäure,

Bernsteinsäureanhydrid, Glutarsäure, Glutarsäureanhydrid, Adipinsäure, Adipinsäureanhydrid, Pimelinsäure, Korksäure, Azelainsäure, Sebacinsäure oder Decan-, Undecan- oder Dodecandicarbonsäure. Von diesen sind epsilon-Caprolacton, Maleinsäure oder Maleinsäureanhydrid und
5 Hexahydrophthalsäureanhydrid besonders gut geeignet und werden deswegen besonders bevorzugt verwendet.

Beispiele gut geeigneter organischer Verbindungen, welche in der zweiten Stufe mit der Zwischenstufe unter Bildung der reaktiven funktionellen Gruppen II und damit
10 der erfindungsgemäß zu verwendenden Verbindungen umgesetzt werden können, sind epoxidgruppenhaltige, insbesondere glycidylgruppenhaltige, Verbindungen.

Beispiele und geeigneter epoxidgruppenhaltiger, insbesondere glycidylgruppenhaltiger, Verbindungen sind Ethylenoxid, Propylenoxid, Epichlorhydrin, Glycidol, Glycidylether, insbesondere Aryl- und Alkylglycidylether,
15 oder Glycidylester, insbesondere die Glycidylester von tertiären, stark verzweigten, gesättigten Monocarbonsäuren, welche unter dem Handelsnamen Versatic^R-Säuren von der Firma Deutsche Shell Chemie vertrieben werden. Von diesen sind die Versatic^R-Säureglycidylester ganz besonders vorteilhaft und werden deshalb ganz
20 besonders bevorzugt verwendet.

Weitere Beispiele gut geeigneter organischer Verbindungen, welche in der zweiten Stufe mit der Zwischenstufe unter Bildung der reaktiven funktionellen Gruppen II und damit der erfindungsgemäß zu verwendenden Verbindungen umgesetzt werden
25 können, sind Acrylsäure und Methacrylsäure.

Alle Varianten des Verfahrens zur Herstellung der erfindungsgemäß zu verwendenden Verbindungen können in Lösung oder in Masse durchgeführt werden. Je nach vorliegenden Reaktionspartnern kann unter Druck gearbeitet werden. Im
30 allgemeinen liegen die geeigneten Reaktionstemperaturen bei -50 bis +300 °C, vorzugsweise 0 bis 250 °C, vorzugsweise Raumtemperatur bis 200 °C und insbesondere 60 bis 160 °C. Die jeweils besonders gut geeigneten

Reaktionsbedingungen kann der Fachmann leicht anhand der Eigenschaften der Reaktionspartner auswählen.

5 Je nach dem, ob das Beschichtungsmittel, welches erfindungsgemäß der Herstellung der erfindungsgemäßen Folie dient, mit aktinischem Licht oder thermisch härterbar ist, kann es weitere wesentliche Bestandteile enthalten.

Ein weiterer wesentlicher Bestandteil der erfindungsgemäß zu verwendenden Beschichtungsmittel, welche mit aktinischem Licht härterbar sind, ist mindestens ein
10 Photoinitiator. Beispiele geeigneter Photoinitiatoren sind Benzoinether, Benzildimethylketal, Diethoxyacetophenon, Hydroxyketone, Aminoketone, Monoacylphosphinoxide und Bisacylphosphinoxide. Photoinitiatoren dieser Art werden unter den Handelsnamen Darocur^R 1173, Irgacure^R 184, Irgacure^R 149, Irgacure^R 1800 oder Irgacure^R 819 von der Firma Ciba Spezialitätenchemie AG ver-
15 trieben.

Ein weiterer wesentlicher Bestandteil von erfindungsgemäß zu verwendenden Beschichtungsmitteln, welche thermisch härterbar sind, sind Vernetzer, welche mit den reaktiven funktionellen Gruppen II der erfindungsgemäß zu verwendenden
20 Verbindungen unter Bildung eines dreidimensionalen duroplastischen Netzwerks reagieren können.

Beispiele geeigneter erfindungsgemäß zu verwendender komplementärer reaktiver funktioneller Gruppen, welche solche Vernetzungsreaktionen eingehen, sind in der
25 folgenden Übersicht zusammengestellt.

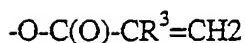
Übersicht:

Funktionelle Gruppen in

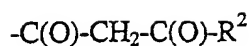
30 erfindungsgemäß zu verwendender Verbindung und Vernetzer

oder

Vernetzer	und erfindungsgemäß zu verwendender Verbindung
5	-SH ₂ -C(O)-OH
	-NH ₂ -C(O)-O-C(O)-
10	-OH -NCO
	-NH-C(O)-OR ²
	-CH ₂ -OH
15	-CH ₂ -O-CH ₃
	= Si(OR ⁴) ₂
20	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \\ -\text{CH}-\text{CH}_2 \end{array}$
25	$\begin{array}{cc} -\text{O}-\text{C}(\text{O})-\text{NH}-\text{C}(\text{O})-\text{NH}_2 & -\text{CH}_2-\text{OH} \\ -\text{O}-\text{C}(\text{O})-\text{NH}_2 & -\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_3 \end{array}$
30	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \\ -\text{C}(\text{O})-\text{OH} \quad -\text{CH}-\text{CH}_2 \end{array}$



5



- 10 In der Übersicht haben die Variablen R^2 , R^3 und R^4 die vorstehend angegebene Bedeutung.

Erfindungsgemäß ist die Kombination von erfindungsgemäß zu verwendenden Verbindungen, welche als reaktive funktionelle Gruppe II Hydroxylgruppen
 15 enthalten, und den Vernetzern, welche die entsprechenden komplementären funktionellen Gruppen, insbesondere die Isocyanatgruppen, tragen, von besonderem Vorteil. Entsprechende erfindungsgemäß zu verwendende Beschichtungsmittel werden deshalb besonders bevorzugt verwendet.

- 20 Beispiele für Vernetzer, welche für die besonders bevorzugten Beschichtungsmittel geeignet sind, sind die üblichen und bekannten Aminoplastharze, deren Methylol- und/oder Methoximethylgruppen z. T. mittels Carbamat- oder Allophanatgruppen defunktionalisiert sein können. Vernetzer dieser Art werden in den Patentschriften US-A-4 710 542 und EP-B-0 245 700 sowie in dem Artikel von B. Singh und
 25 Mitarbeiter "Carbamylmethylated Melamines, Novel Crosslinkers for the Coatings Industry" in Advanced Organic Coatings Science and Technology Series, 1991, Band 13, Seiten 193 bis 207, beschrieben.

- Weitere Beispiele für Vernetzer, welche für die besonders bevorzugten
 30 Beschichtungsmittel geeignet sind, sind Siloxangruppen enthaltende Verbindungen oder Harze, Anhydridgruppen enthaltende Verbindungen oder Harze, Epoxidgruppen enthaltende Verbindungen oder Harze, blockierte und/oder unblockierte, monomere und/oder oligomere Polyisocyanate, wie sie beispielsweise in "Methoden der

organischen Chemie", Houben-Weyl, Band 14/2, 4. Auflage, Georg Thieme Verlag, Stuttgart 1963, Seiten 61 bis 70, und von W. Siefken in Liebigs Annalen der Chemie, Band 562, Seiten 75 bis 136, beschrieben werden, und/oder Tris(alkoxycarbonylamino)triazine, wie sie in den Patentschriften US-A-4 939 213, 5 US-A-5 084 541, US-A-5 288 865 oder EP-A-0 604 922 beschrieben werden.

Die Viskosität der Vernetzer liegt im allgemeinen zwischen 10 und 20.000 mPas. Ihre Funktionalität liegt üblicherweise zwischen 1 und 5, insbesondere 1,5 und 4,5.

10 Je nach der Reaktivität des weiteren Vernetzers kann er den besonders bevorzugten erfindungsgemäß zu verwendenden Beschichtungsmittel direkt zugesetzt werden, wodurch ein sogenanntes Einkomponentensystem resultiert. Handelt es sich indes um einen besonders reaktiven Vernetzer, wie ein Polyisocyanat oder ein Epoxid, wird dieser im allgemeinen erst kurz vor der Verwendung den erfindungsgemäßen 15 Beschichtungsmitteln zugesetzt. Hierbei resultiert ein sogenanntes Zwei- oder Mehrkomponentensystem, wie sie vor allem vom Autoreparatursektor her bekannt sind.

Neben den erfindungsgemäß zu verwendenden Verbindungen und dem Vernetzer 20 können die besonders bevorzugten erfindungsgemäß zu verwendenden Beschichtungsmittel Bindemittel enthalten, welche ebenfalls Hydroxylgruppen tragen.

Als hydroxyfunktionelle Bindemittel kommen vorzugsweise Bindemittel auf Basis 25 von Polyacrylaten, Polyestern, Polyurethanen, acylierten Polyurethanen, acylierten Polyestern, Polylactonen, Polycarbonaten, Polyethern und/oder (Meth)Acrylatdiolen in Betracht. Hydroxyfunktionelle Bindemittel sind dem Fachmann bekannt, und zahlreiche geeignete Beispiele sind marktgängig.

30 Vorzugsweise werden Polyacrylate, Polyester und/oder Polyurethane verwendet.

Zur weiteren Erhöhung des Festkörpergehalts kann ein Teil der Bindemittel durch Reaktivverdünner ersetzt sein.

Beispiele geeigneter Reaktivverdünner sind verzweigte, cyclische und/oder acyclische C₉-C₁₆-Alkane, die mit mindestens zwei Hydroxyl- oder Thiolgruppen oder mindestens einer Hydroxyl- und mindestens einer Thiolgruppe funktionalisiert sind, insbesondere Diethyloctandiole.

Weitere Beispiele für geeignete Reaktivverdünner sind oligomere Polyole, welche aus Oligomeren, die durch Metathesereaktionen von acyclischen Monoolefinen und cyclischen Monoolefinen gewonnen werden, durch Hydroformylierung und anschließender Hydrierung erhältlich sind; Beispiele geeigneter cyclischer Monoolefine sind Cyclobuten, Cyclopenten, Cyclohexen, Cycloocten, Cyclohepten, Norbornen oder 7- Oxanorbornen; Beispiele geeigneter acyclischer Monoolefine sind in Kohlenwasserstoffgemischen enthalten, die in der Erdölverarbeitung durch Cracken erhalten werden (C₅-Schnitt); Beispiele geeigneter, erfindungsgemäß zu verwendender oligomerer Polyole weisen eine Hydroxylzahl (OHZ) von 200 bis 450, ein zahlenmittleres Molekulargewicht M_n von 400 bis 1000 und ein massenmittleres Molekulargewicht M_w von 600 bis 1100 auf;

Außerdem können die besonders bevorzugten erfindungsgemäßen Beschichtungsmittel Cellulosederivate wie Celluloseester und Celluloseether, insbesondere Celluloseacetobutyrat (CAB), Hydroxyethylcellulose (HEC), Methylhydroxyethylcellulose (MHEC), Methylhydroxypropylcellulose (MHPC), Hydroxypropylcellulose (HPC) und Ethylhydroxyethylcellulose (HEC) enthalten.

Die erfindungsgemäß zu verwendenden Beschichtungsmittel können übliche und bekannte Zusatzstoffe in üblichen und bekannten, wirksamen Mengen enthalten.

Beispiele geeigneter Zusatzstoffe sind Polymere, Vernetzer, Katalysatoren für die Vernetzung, Initiatoren, Pigmente, Farbstoffe, Füllstoffe, Verstärkerfüllstoffe, Rheologiehilfsmittel, Lösemittel, Netz- und Dispergiermittel, Entschäumer, Haft-

vermittler, Additive zur Verbesserung der Untergrundbenetzung, Additive zur Verbesserung der Oberflächenglätte, Mattierungsmittel, Verlaufmittel, Filmbildehilfsmittel, Trockenstoffe, Hautverhinderungsmittel, Lichtschutzmittel, Korrosionsinhibitoren, Biozide, Flammschutzmittel, Polymerisationsinhibitoren, insbesondere Photoinhibitoren, oder Weichmacher, wie sie beispielsweise auf dem Kunststoff- oder Lacksektor üblich und bekannt sind.

Die Auswahl der Zusatzstoffe richtet sich nach dem gewünschten Eigenschaftsprofil der erfindungsgemäß zu verwendenden Beschichtungsmittel und der erfindungsgemäßen Folien, Beschichtungen und Gegenstände sowie deren speziellen Verwendungszwecken und kann daher vom Fachmann in einfacher Weise, gegebenenfalls unter Zuhilfenahme einfacher Vorversuche, getroffen werden.

Die Beschichtungsmittel, welche für das erfindungsgemäße Herstellverfahren verwendet werden, können für sich gesehen fest oder flüssig sein.

Feste erfindungsgemäß zu verwendende Beschichtungsmittel werden in der für Pulverlacke typischen Weise durch Extrusion der Bestandteile und Zerkleinern der resultierenden Beschichtungsmittel hergestellt. Für die Herstellung der Filme als den Vorprodukten der erfindungsgemäßen Folien werden die Beschichtungsmittel aufgeschmolzen und im geschmolzenen Zustand, beispielsweise durch Kalandrieren zu einem Film geformt.

Flüssige erfindungsgemäß zu verwendende Beschichtungsmittel können in Anwesenheit oder in Abwesenheit von Lösemitteln hergestellt werden. Auf die Verwendung von Lösemitteln kann verzichtet werden, wenn die Beschichtungsmittel für sich gesehen bei Raumtemperatur flüssig sind und dabei eine Viskosität aufweisen, welche die Filmbildung ermöglicht. Beschichtungsmittel dieser Art können in üblicher und bekannter Weise durch Vermischen ihrer Bestandteile beispielsweise in einem Rührkessel hergestellt werden.

Erfindungsgemäß ist es indes von Vorteil, wenn die flüssigen Beschichtungsmittel Lösemittel enthalten, weil dann die Herstellung der Filme in besonders einfacher und sicherer Weise beispielsweise durch Ausgießen, Rakeln oder Sprühen möglich ist.

- 5 Die hierbei angewandten Lösemittel richten sich vor allem nach den Löslichkeitseigenschaften der Bestandteile der erfindungsgemäß zu verwendende Beschichtungsmittel; die geeigneten Lösemittel können daher vom Fachmann in einfacher Weise ausgewählt werden.
- 10 Erfindungsgemäß ist es hierbei von Vorteil sogenannte "lange Lösemittel" zu verwenden. Hierunter werden Lösemittel verstanden, welche hohe Siedepunkte von über 150, vorzugsweise 170 und insbesondere 180 °C aufweisen. Beispiele geeigneter Lösungsmittel sind hochsiedende Ester von Alkandicarbonsäuren, insbesondere die sogenannten Dibasic Ester (DBE), welche Gemische aus
- 15 Dimethyladipat, -glutarat und -succinat sind und von der Firma DuPont vertrieben werden.

Durch die Verwendung dieser Lösemittel lassen sich besonders gleichmäßige Filme und dadurch besonders vorteilhafte erfindungsgemäße Folien herstellen.

20

Die Herstellung lösemittelhaltiger erfindungsgemäß zu verwendender Beschichtungsmittel weist verfahrenstechnisch keine Besonderheiten auf, sondern erfolgt in üblicher unbekannter Weise durch Vermischen ihrer Bestandteile durch Homogenisieren beispielsweise mit einem Rührer oder einer Düse.

25

- Bei dem erfindungsgemäßen Herstellverfahren werden die Beschichtungsmittel zu Filmen geformt. Hierzu werden die Beschichtungsmittel in an sich bekannter Weise auf eine geeignete Unterlage appliziert. Dieser Verfahrensschritt weist keine Besonderheiten auf, sondern kann mit Hilfe der vorstehend erwähnten Methoden
- 30 durchgeführt werden.

Erfindungsgemäß ist es hierbei von Vorteil, wenn eine Unterlage verwendet wird, von der sich die erfindungsgemäße Folie leicht ablösen läßt. Zu diesem Zweck kann auf der Oberfläche der Unterlage eine Antihafschicht vorhanden sein. Beispiele geeigneter Antihafschichten sind Schichten, welche Polysiloxane oder fluorierte Kunststoffe wie Teflon enthalten oder hieraus bestehen. Beispiele geeigneter Unterlagen sind Glasscheiben oder Bänder oder Bleche aus Metallen wie Stahl oder Aluminium oder Kunststoffen wie Polyester, Polypropylen oder Teflon.

Die in erfindungsgemäßer Verfahrensweise aus den Beschichtungsmitteln hergestellten Filme werden erfindungsgemäß auf der Unterlage gehärtet, wodurch die erfindungsgemäße Folie resultiert. Je nach der stofflichen Zusammensetzung der Filme erfolgt die Härtung physikalisch, oxidativ, durch aktinisches Licht, durch Elektronenstrahlung und/oder thermisch. Verfahrenstechnisch weist die Härtung durch aktinisches Licht keine Besonderheiten auf, sondern erfolgt in üblicher und bekannter Weise durch Bestrahlen der Filme mit UV-Lampen gegebenenfalls unter Inertgas. Gleiches gilt für die Härtung durch Elektronenstrahlung, wofür die üblichen und bekannten Anlagen verwendet werden. Die thermische Härtung kann in üblicher und bekannter Weise durch Erhitzen der Filme in einem Ofen oder mit Hilfe von IR-Lampen erfolgen; hierzu werden Unterlagen verwendet, welche eine entsprechende thermische Stabilität aufweisen.

Die resultierende erfindungsgemäße Folie ist freitragend und von hoher mechanischer Stabilität, so daß sie leicht von der Unterlage abgelöst werden kann, ohne daß sie dabei beschädigt wird. Sie weist eine Glasübergangstemperatur T_g im Bereich von 35 bis 100, vorzugsweise 40 bis 100 und insbesondere 45 bis 100 °C auf.

Die erfindungsgemäße Folie kann für alle Zwecke angewandt werden, wie sie üblicherweise für Folien vorgesehen sind. Mit ganz besonderem Vorzug wird sie indes für die Herstellung der erfindungsgemäßen Beschichtungen verwendet, weil hierbei ihre vorteilhaften Eigenschaften besonders offen zutage treten.

Für die Herstellung der erfindungsgemäßen Beschichtungen wird die erfindungsgemäße Folie auf der Unterlage oder auf der Oberfläche, welche beschichtet werden soll, mit flüssigen Medien, vorzugsweise mit wäßrigen Medien und insbesondere mit Wasser angequollen. Erfindungsgemäß ist es von Vorteil, die
5 erfindungsgemäße Folie auf der Unterlage anzuquellen, abzulösen und in gequollenem Zustand auf die zu beschichtenden Oberflächen aufzubringen.

Im Rahmen der vorliegenden Erfindung werden unter flüssigen Medien organische flüssige Medien und wäßrige Medien verstanden.

10

Organische flüssige Medien enthalten im wesentlichen mindestens ein polares oder unpolares organisches Lösemittel oder bestehen hieraus. Sie können in untergeordneten Mengen gelöste Stoffe enthalten, welche in der erfindungsgemäßen Beschichtung keine störenden Rückstände hinterlassen. Beispiele geeigneter Stoffe
15 sind Wasser oder leicht flüchtige Gase.

Unter wäßrigen Medien werden Wasser und wäßrige Lösungen verstanden. Die wäßrigen Lösungen enthalten Stoffe, welche in der erfindungsgemäßen Beschichtung keine störenden Rückstände hinterlassen. Beispiele geeigneter Stoffe sind
20 niedrigsiedende organische Lösemittel oder leicht flüchtige Gase.

Erfindungsgemäß ist es von Vorteil, Wasser zu verwenden.

Zum Anquellen wird die erfindungsgemäße Folie mit dem flüssigen Medium besprüht oder sie wird hierin eingetaucht. Man kann die flüssigen Medien
25 unterschiedlich lange auf die erfindungsgemäßen Folien einwirken lassen. Die Dauer der Einwirkung richtet sich nach der stofflichen Zusammensetzung der erfindungsgemäßen Folien und kann von einer Minute bis zu mehreren Tagen betragen. Wesentlich ist, daß die Einwirkung so lange erfolgt, daß der bezweckte
30 Erfolg eintritt, ohne daß die Folien geschädigt werden. Der Fachmann kann daher die Dauer der Einwirkung anhand einfacher Vorversuche bestimmen.

Die gequollene erfindungsgemäße Folie ist überraschenderweise von hoher mechanischer Stabilität und Integrität, so daß sie sich problemlos handhaben läßt. Dabei ist sie aber so stark verformbar, daß sie sich nicht nur der Oberfläche planarer Substrate, sondern auch der dreidimensionalen Gegenstände, welche ein ausgeprägtes Profil haben, genau anschmiegt und hieran fest haftet. Sie ist daher hervorragend für die Beschichtung von Möbeln, industriellen Bauteilen oder Automobilkarosserien geeignet, welche zahlreiche abgekantete Bereiche haben. Sie weist eine Glasübergangstemperatur T_g von 30 bis 100, vorzugsweise 40 bis 80 und insbesondere 50 bis 70 °C auf.

10

Nachdem die gequollenen erfindungsgemäßen Folien in erfindungsgemäßer Verfahrensweise auf die Oberfläche appliziert worden sind, werden sie regeneriert, wodurch die erfindungsgemäße Beschichtung resultiert.

- 15 Zur Regeneration werden sie getrocknet. Hierbei werden Bedingungen angewandt, durch welche die erfindungsgemäße Beschichtung nicht geschädigt wird. Je nach stofflichen Zusammensetzung und Gehalt an wäßrigem Medium kann die Trocknung während eines gewissen Zeitraums, etwa 30 Minuten bis mehrere Tage, bei vergleichsweise niedrigen Temperaturen, etwa Raumtemperatur bis 60 °C, erfolgen.
- 20 Danach kann die erfindungsgemäße Beschichtung bei höheren Temperaturen, etwa 60 bis 160 °C, während zehn Minuten bis mehreren Stunden getempert werden. Die Trocknung und das Tempern können bei einer Luftfeuchtigkeit von 10 bis 80, insbesondere 40 bis 60% durchgeführt werden. In bestimmten Fällen kann die Trocknung und das Tempern auch unter Inertgas erfolgen.

25

Die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellte erfindungsgemäße Beschichtung kann nachbehandelt werden. Beispiele geeigneter Nachbehandlungen sind Bestrahlen mit aktinischem Licht oder mit Elektronenstrahlen.

- 30 Außerdem können die erfindungsgemäßen Beschichtungen mit weiteren Lackschichten überschichtet werden. Hierzu können die üblichen und bekannten Pulverlacke, Pulverslurries oder wäßrigen oder lösemittelhaltigen Spritzlacke oder

weitere erfindungsgemäße Beschichtungen verwendet werden. Hierbei weisen die erfindungsgemäßen Beschichtungen stets eine hervorragende Haftung zu den weiteren Lackschichten auf.

- 5 Die resultierenden erfindungsgemäßen Beschichtungen können die ursprüngliche Temperaturlage des maximalen Verlustfaktors $\tan\delta$ der erfindungsgemäßen Folien, aus denen sie hergestellt worden sind, oder eine höhere Temperaturlage des maximalen Verlustfaktors $\tan\delta$ als diese aufweisen. Die höhere Temperaturlage des maximalen Verlustfaktors $\tan\delta$ kann beispielsweise aus der Nachbehandlung
10 resultieren.

- Die erfindungsgemäßen Beschichtungen haften fest an der Oberfläche nicht nur der planaren Substrate, sondern auch an der der dreidimensionalen Gegenstände auch in deren abgekanteten Bereichen. Sie sind frei von Rissen, pin holes, Kratern,
15 Orangenhautstrukturen und Stippen. Sie haben daher eine ausgesprochene glatte, von Störungen freie Oberfläche von ausgesprochen hoher optischer Qualität. Sie sind witterungsstabil, hart und kratzfest und dabei so flexibel, daß sie ein gutes Reflow-Verhalten zeigen. Wegen ihrer außerordentlich variablen stofflichen Zusammensetzung können sie den Ansprüchen des Marktes jederzeit in einfacher
20 Weise angepaßt werden. So können sie auf dem Automobilsektor als Steinschlag-Schutzschicht, Füller, Basislack, Einschichtdecklack oder Klarlack sowohl bei der Erst- als auch bei der Reparaturlackierung dienen. In all diesen Verwendungszwecken zeigen sie ein hervorragendes Eigenschaftsprofil. Dementsprechend sind die erfindungsgemäßen Gegenstände von besonders hohem
25 Gebrauchswert.

Beispiele

Beispiel 1

30

Die Herstellung der erfindungsgemäß zu verwendenden Verbindung 1

In einem 4 l-Stahlreaktor wurden 128 g Homopentaerythrit und 462 g Hexahydrophthalsäureanhydrid vorgelegt und während vier Stunden auf 120 °C erhitzt. Anschließend gab man 729,6 g Versatic^R-Säureglycidylester hinzu und erhitzte so lange, bis eine Säurezahl von 6,6 erreicht wurde. Die resultierende
5 hypervverzweigte Verbindung 1 wurde bei 90 °C mit Butylacetat angelöst, so daß ein Festkörpergehalt von 85 Gew.-% resultierte. Das zahlenmittlere Molekulargewicht Mn der hypervverzweigten Verbindung 1 betrug 1430, das massenmittlere Molekulargewicht Mw 1865.

10 Beispiel 2

Die Herstellung der erfindungsgemäß zu verwendenden Verbindung 2

In einem 4 l- Stahlreaktor wurden 136 g Pentaerythrit und 616 g
15 Hexahydrophthalsäureanhydrid vorgelegt und während 6,5 Stunden auf 150 °C erhitzt. Anschließend gab man 904 g Versatic^R-Säureglycidylester hinzu und erhitzte so lange, bis eine Säurezahl von 0,7 erreicht wurde. Die resultierende hypervverzweigte Verbindung 2 wurde bei 90 °C mit Butylacetat angelöst, so daß ein Festkörpergehalt von 83,2 Gew.-% resultierte. Das zahlenmittlere Molekulargewicht
20 Mn der hypervverzweigten Verbindung 2 betrug 1684, das massenmittlere Molekulargewicht Mw 3280.

Beispiel 3

25 Die Herstellung der erfindungsgemäßen Folie 3

127,7 Teile der erfindungsgemäß zu verwendenden Verbindung 1 gemäß Beispiel 1 wurden mit 37,7 Teilen Dibasic Ester (DBE; Gemisch aus Dimethyladipat, -glutarat und -succinat der Firma DuPont), 1,0 Teilen einer 10 %-igen Lösung von
30 Dibutylzinndilaurat in Butylacetat und 61,2 Teilen Desmodur^R 2025 (Polyisocyanat auf der Basis von Hexamethylendiisocyanat der Firma Bayer AG) vermischt. Die resultierende Stoffmischung wurde auf Polypropylen appliziert und während 30

Minuten bei 130 °C gehärtet. Es resultierte die homogene freie erfindungsgemäße Folie 3 mit einer Schichtdicke von $40 \pm 10 \mu\text{m}$, welche mittels DMTA untersucht wurde. Die Folie 3 wurde in Wasser getaucht, und es wurde ihr Verlustfaktor $\tan\delta$ gemessen. Sein Maximum lag bei 44 °C. Die Folie 3 wurde dem Wasser entnommen
5 und während einer Stunde regeneriert, d. h., trocknen lassen. Hiernach wurde ihr Verlustfaktor $\tan\delta$ erneut bestimmt; Sein Maximum lag nun bei 62 °C. Nach dreitätiger Regeneration lag es bei 60 °C.

Das Maximum des Verlustfaktors $\tan\delta$ der in Wasser getauchten feuchten Folie 3 lag
10 bei einer Temperatur, bei welcher der Verlustfaktor $\tan\delta$ der regenerierten Folie 3 0,05 betrug.

Beispiel 4

15 Die Herstellung der erfindungsgemäßen Folie 4

Beispiel 3 wurde wiederholt, nur daß anstelle der erfindungsgemäß zu verwendenden Verbindung 1 die Verbindung 2 des Beispiels 2 verwendet wurde.

20 Das Maximum des Verlustfaktors $\tan\delta$ der feuchten Folie 4 lag bei 46 °C. Nach einstündiger Regeneration lag es bei 67 °C und nach dreitätiger Regeneration ebenfalls unverändert bei 67 °C. Das Maximum des Verlustfaktors $\tan\delta$ der in Wasser getauchten feuchten Folie 4 lag bei einer Temperatur, bei welcher der Verlustfaktor $\tan\delta$ der regenerierten Folie 4 0,05 betrug.

25

Beispiele 5 und 6

Die Herstellung der erfindungsgemäßen Beschichtungen 5 und 6

30 Die erfindungsgemäße Folie 3 gemäß Beispiel 3 (Beispiel 5) und die erfindungsgemäß Folie 4 gemäß Beispiel 4 (Beispiel 6) wurden mit Wasser angequollen. Die gequollenen Folien 3 und 4 wurden auf rechtwinklig gebogene

Problebleche aufgebracht. Sie hafteten fest an den Probleblechen auch in dem abgekanteten Bereich. Dort waren weder Risse noch Ablösungen zu beobachten. Die gequollenen Folien 3 und 4 wurden bei 80 °C während 30 Minuten getrocknet und anschließend bei 130 °C während 25 Minuten getempert. Es resultierten die
5 erfindungsgemäßen Beschichtungen 5 und 6, welche fest auf dem Probleblech hafteten, keine Risse oder Ablösungen im abgekanteten Bereich aufwiesen und hart und kratzfest waren. Außerdem waren die erfindungsgemäßen Beschichtung 5 und 6 optisch von einwandfreier Qualität.

Patentansprüche

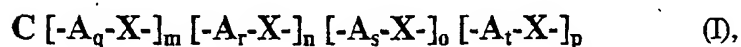
- 5 1. Lackfolie, deren Maximum des Verlustfaktors $\tan\delta$ im gequollenen Zustand bei einer Temperatur liegt, bei welcher der Verlustfaktor $\tan\delta$ der trockenen Folie $< 0,1$ beträgt, wobei die Verlustfaktoren $\tan\delta$ mit der Dynamisch-Mechanischen Thermo-Analyse (DMTA) an homogenen freien Lackfolien mit einer Schichtdicke von $40 \pm 10 \mu\text{m}$ gemessen werden.

10

2. Lackfolie nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der gequollene Zustand durch die Einwirkung eines flüssigen Mediums, vorzugsweise eines wäßrigem Mediums, insbesondere Wasser, auf die Lackfolie erzielt wird.

- 15 3. Lackfolie nach Anspruch 1 oder 2, herstellbar indem man ein Beschichtungsmittel, enthaltend mindestens eine hyperverzweigte Verbindung mit einer tetrafunktionellen Zentralgruppe, abgeleitet von Ditrimethylpropan, Diglycerin und/oder Ditrimethylolethan, oder mit einer tetrafunktionellen Zentralgruppe der allgemeine Formel I

20



worin die Indices und die Variablen die folgende Bedeutung haben:

25

$m + n + o + p = 4$; mit

m = eine ganze Zahl von 1 bis 3

n, o und $p = 0$ oder eine ganze Zahl von 1 bis 3;

q, r, s und t = eine ganze Zahl von 1 bis 5, wobei $q \geq r, s, t$, insbesondere $q >$

30 r, s, t ;

$\text{X} = -\text{O}-, -\text{S}-$ oder $-\text{NH}-$;

A = -CR₂-; mit
 R = -H, -F, -Cl, -Br, -CN, -NO₂, C₁-C₃-Alkyl- oder -
 Haloalkyl- oder C₁-C₃-Alkoxirest oder,
 5 für q, r, s und/oder t = mindestens 2, C₂-C₄-
 Alkandiyl- und/oder Oxaalkandiylrest, welcher 2
 bis 5 Kohlenstoffatome und/oder ein
 Sauerstoffatom -O-, welches 3 bis 5
 Kohlenstoffatome des Restes -A- cyclisch
 10 überbrückt;

zu einem Film formt und physikalisch, oxidativ, mit aktinischem Licht, mit Elektronenstrahlung und/oder thermisch härtet.

- 15 4. Die Lackfolie nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß die Zentralgruppe, abgeleitet von Ditrिमethylolpropan, Diglycerin oder Ditrिमethylolethan, oder die Zentralgruppe I über Abstandshaltergruppen mit jeweils einer reaktiven funktionellen Gruppe verbunden ist.
- 20 5. Die Lackfolie nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß es sich bei der reaktiven funktionellen Gruppe um eine Gruppe der allgemeinen Formen II handelt

-X-B

(II),

25

worin die Indices und die Variablen die folgende Bedeutung haben:

X = -O-, -S- oder -NH-;

30 B = -H, -Z oder -R¹-(Z¹)_u mit u = 1 oder 2 und
 Z = -C(O)-NH₂,
 -C(O)-NH-C(O)-NH₂,

- 5
- C(O)-OR²,
 - C(O)-NH-C(O)-OR²,
 - C(O)-CH₂-C(O)-R²
 - O-C(O)-CH₂-C(O)-R²
 - C(O)-CR³ = CH₂,
 - O
 - CH₂-CH-CH₂,
 - Si-(OR⁴)₃,
 - (-CH₂-)_v-CH = CH₂ und
 - 10 -C(O)-(-CH₂-)_v-CH = CH₂; worin der Index v für 0 steht
oder für eine ganze Zahl von 1 bis 3, insbesondere aber
für 0 oder 1;
 - C(O)-CH=CH-C(O)-O-R²,
 - C(O)-CH=CH-CH=CH-R² und
 - 15 -C(O)-CH=CH-CH₂-CH=CH-R²;

- 20
- Z¹ = -OH, -NH₂, -SH,
-COOH, -SO₃H, -PO₃H
-O-C(O)-NH₂,
-O-C(O)-NH-C(O)-NH₂,
-NCO;
-NH-C(O)-OR²,
-NH-C(O)-NH-C(O)-OR²,
25 -O-C(O)-CH₂-C(O)-R²
-O-C(O)-CH₂-C(O)-OR²
-O-C(O)-CR³ = CH₂,

O

30 -O-CH₂-CH-CH₂,
-O-Si-(OR⁴)₃,
-O-(-CH₂-)_v-CH = CH₂ und

-O-C(O)-(-CH₂-)_v-CH = CH₂; worin der Index v für 0 steht oder für eine ganze Zahl von 1 bis 3, insbesondere aber für 0 oder 1;

-O-C(O)-CH=CH-C(O)-O-R²,

-O-C(O)-CH=CH-CH=CH-R² und

-O-C(O)-CH=CH-CH₂-CH=CH-R²; mit

R² = gegebenenfalls substituierter C₁-C₁₀-Alkyl-, C₅-C₁₀-Cycloalkyl-, C₆-C₂₀-Cycloalkylalkyl-, C₆-C₂₀-Alkylcycloalkyl-, C₆-C₁₀-Aryl-, C₇-C₂₀-Arylalkyl-, C₇-C₂₀-Alkylaryl-, C₁₁-C₂₆-Arylcycloalkyl- oder C₁₁-C₂₆-Cycloalkylarylrest, wobei die Alkylreste verzweigt oder unverzweigt sind;

R³ = C₁-C₄-Alkylrest oder -CN; und

R⁴ = gegebenenfalls substituierter C₁-C₄-Alkyl- oder Phenylrest;

R¹ = zwei- oder dreibindiger Rest, welcher sich

(i) von einem Alkan, Alken, Cycloalkan, Cycloalken, Alkylcycloalkan, Alkylcycloalken, Alkenylcycloalkan, oder Alkenylcycloalken, Aromaten und Heteroaromaten sowie einem Alkyl-, Alkenyl-, Cycloalkyl-, Cycloalkenyl-, Alkylcycloalkyl-, Alkylcycloalkenyl-, Alkenylcycloalkyl- oder Alkenylcycloalkenyl-substituierten Aromaten oder Heteroaromaten ableiten; oder von

(ii) einem vorstehend genannten Rest, welcher mindestens ein Heteroatom in der Kette und/oder im Rest enthält, ableitet; oder von

- (iii) einem unter (i) oder (ii) genannten Rest, dessen Kette und/oder Ring substituiert ist ableitet.

- 5 6. Verwendung der Lackfolie gemäß einem der Ansprüche 1 bis 5 für die Herstellung von Beschichtungen für planare Substrate und dreidimensionale Gegenstände.
7. Beschichtungen, herstellbar indem man eine Lackfolie gemäß einem der Ansprüche 1 bis 5
- 10 (i) auf einer Unterlage mit einem wäßrigen Medium anquillt und die gequollene Lackfolie von der Unterlage ablöst, auf die zu beschichtenden Oberfläche appliziert und hiernach regeneriert oder
- 15 (ii) auf die zu beschichtende Oberfläche aufgelegt und mit einem wäßrigem Medium anquillt, wonach man die gequollene Lackfolie der zu beschichtenden Oberfläche direkt anschmiegt und regeneriert.
- 20 8. Verfahren zur Herstellung von Beschichtungen auf planaren Substraten und dreidimensionalen Gegenständen, bei welchem man eine Lackfolie gemäß einem der Ansprüche 1 bis 4
- 25 (i) auf einer Unterlage mit einem flüssigen Medium anquillt und die gequollene Lackfolie von der Unterlage ablöst, auf die zu beschichtenden Oberfläche appliziert und hiernach regeneriert oder
- (ii) auf die zu beschichtende Oberfläche aufgelegt und mit einem flüssigen Medium anquillt, wonach man die gequollene Lackfolie der zu beschichtenden Oberfläche direkt anschmiegt und regeneriert.
- 30

9. Planare Substrate und dreidimensionale Gegenstände, beschichtet mit einer Beschichtung gemäß Anspruch 7 oder mit einer gemäß Anspruch 8 hergestellten Beschichtung.

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
6. April 2000 (06.04.2000)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 00/18516 A3

(51) Internationale Patentklassifikation⁷: C09D 201/00,
C08G 83/00

[DE/DE]; Von-Steinfurt-Strasse 20, D-59302 Oelde (DE).
BETZ, Peter [DE/DE]; Am Roggenkamp 172, D-48165
Münster (DE). RINK, Heinz-Peter [DE/DE]; Lohöfener-
weg 44, D-48153 Münster (DE).

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP99/07162

(22) Internationales Anmeldedatum:
27. September 1999 (27.09.1999)

(74) Anwalt: FITZNER, Uwe; Lintorfer Strasse 10, D-40878
Ratingen (DE).

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(81) Bestimmungsstaaten (*national*): BR, JP, US.

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(84) Bestimmungsstaaten (*regional*): europäisches Patent (AT,
BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC,
NL, PT, SE).

(30) Angaben zur Priorität:
198 44 332.3 28. September 1998 (28.09.1998) DE

Veröffentlicht:
— mit internationalem Recherchenbericht

(71) Anmelder (*für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von
US*): BASF COATINGS AG [DE/DE]; Glasuritstrasse 1,
D-48165 Münster (DE).

(88) Veröffentlichungsdatum des internationalen
Recherchenberichts: 7. März 2002

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (*nur für US*): BÜRSTINGHAUS,
Rainer [DE/DE]; Nachtigallengrund 5, D-48291 Telgte
(DE). JUNG, Werner, Alfons [DE/DE]; Uhrwerkerstrasse
55, D-59387 Ascheberg (DE). BENDIX, Maximilian

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen
Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on
Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe
der PCT-Gazette verwiesen.

(54) Title: PAINT FILM AND THE USE THEREOF FOR COATING THREE-DIMENSIONAL OBJECTS

(54) Bezeichnung: LACKFOLIE UND IHRE VERWENDUNG ZUR BESCHICHTUNG DREIDIMENSIONALER GEGEN-
STÄNDE

(57) Abstract: The invention relates to paint film whose maximum loss factor $\tan\delta$ in the swollen state occurs at a temperature at which the loss factor $\tan\delta$ of the dried film is less than 0.1, whereby the loss factors $\tan\delta$ are measured using dynamic mechanical thermoanalysis (DMTA) on homogeneous free paint films having a layer thickness of $40 \pm 10 \mu\text{m}$. According to the invention, a tetrol such as pentaerythrit, ditrimethylol propane, diglycerin, and ditrimethylolethane is used as a central group.

(57) Zusammenfassung: Lackfolie, deren Maximum des Verlustfaktors $\tan\delta$ im gequollenen Zustand bei einer Temperatur liegt, bei welcher der Verlustfaktor $\tan\delta$ der getrockneten Folie $< 0,1$ beträgt, wobei die Verlustfaktoren $\tan\delta$ mit der Dynamisch-Mechanischen Thermo-Analyse (DMTA) an homogenen freien Lackfolien mit einer Schichtdicke von $40 \pm 10 \mu\text{m}$ gemessen werden. Hierbei wird als Zentralgruppe ein Tetrol wie Pentaerythrit, Ditrimethylolpropan, Diglycerin und Ditrimethylolethan verwendet.

WO 00/18516 A3

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No.

PCT/EP 99/07162

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 7 C09D201/00 C08G83/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C09D C08G

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the International search (name of data base and, where practical, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 96 07688 A (WENFANG SHI ;INST POLYMERUTVECKLING AB (SE); RAANBY BENGT (SE)) 14 March 1996 (1996-03-14) claims 1,9,24,29 page 5, line 21 - line 24	1
A	WO 93 17060 A (PERSTORP AB) 2 September 1993 (1993-09-02) cited in the application claims 1,2,4,22	1

☐ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

23 February 2000

Date of mailing of the international search report

06/03/2000

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3018

Authorized officer

Niaounakis, M

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 99/07162

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 9607688 A	14-03-1996	SE 503559 C	08-07-1996
		AT 187467 T	15-12-1999
		AU 704344 B	22-04-1999
		AU 3489395 A	27-03-1996
		CA 2198755 A	14-03-1996
		DE 69513840 D	13-01-2000
		EP 0779908 A	25-06-1997
		JP 10505377 T	26-05-1998
		NO 971061 A	30-04-1997
		SE 9402994 A	09-03-1996
		US 5834118 A	10-11-1998
WO 9317060 A	02-09-1993	SE 468771 B	15-03-1993
		AT 165609 T	15-05-1998
		AU 3653093 A	13-09-1993
		CA 2117486 A,C	02-09-1993
		DE 69318295 D	04-06-1998
		DE 69318295 T	01-10-1998
		EP 0630389 A	28-12-1994
		ES 2115762 T	01-07-1998
		HK 1005487 A	08-01-1999
		JP 2574201 B	22-01-1997
		JP 7504219 T	11-05-1995
		KR 158912 B	15-01-1999
		SE 9200564 A	15-03-1993
		US 5418301 A	23-05-1995

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 99/07162

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 7 C09D201/00 C08G83/00

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
IPK 7 C09D C08G

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	WO 96 07688 A (WENFANG SHI ; INST POLYMERUTVECKLING AB (SE); RAANBY BENGT (SE)) 14. März 1996 (1996-03-14) Ansprüche 1,9,24,29 Seite 5, Zeile 21 - Zeile 24	1
A	WO 93 17060 A (PERSTORP AB) 2. September 1993 (1993-09-02) in der Anmeldung erwähnt Ansprüche 1,2,4,22	1

☐ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

23. Februar 2000

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

06/03/2000

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Niaounakis, M

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 99/07162

Im Recherchenbericht angeführtes Patentedokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
WO 9607688 A	14-03-1996	SE 503559 C	08-07-1996
		AT 187467 T	15-12-1999
		AU 704344 B	22-04-1999
		AU 3489395 A	27-03-1996
		CA 2198755 A	14-03-1996
		DE 69513840 D	13-01-2000
		EP 0779908 A	25-06-1997
		JP 10505377 T	26-05-1998
		NO 971061 A	30-04-1997
		SE 9402994 A	09-03-1996
		US 5834118 A	10-11-1998
WO 9317060 A	02-09-1993	SE 468771 B	15-03-1993
		AT 165609 T	15-05-1998
		AU 3653093 A	13-09-1993
		CA 2117486 A,C	02-09-1993
		DE 69318295 D	04-06-1998
		DE 69318295 T	01-10-1998
		EP 0630389 A	28-12-1994
		ES 2115762 T	01-07-1998
		HK 1005487 A	08-01-1999
		JP 2574201 B	22-01-1997
		JP 7504219 T	11-05-1995
		KR 158912 B	15-01-1999
		SE 9200564 A	15-03-1993
		US 5418301 A	23-05-1995